

PAT-NO: JP410056210A

DOCUMENT-IDENTIFIER: **JP 10056210 A**

TITLE: THERMOELECTRIC SEMICONDUCTOR
SINTERED ELEMENT AND
PRODUCTION THEREOF

PUBN-DATE: February 24, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAUCHI, HITOSHI
HORI, SATOSHI
EBISUMORI, KAZUO

INT-CL (IPC): H01L035/34, H01L035/16 , B22F003/20

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a thermoelectric semiconductor sintered element having good thermoelectric characteristics by employing a hot extrusion process for extruding a sintered molding while heating at the time of sintering thermoelectric semiconductor crystal powder pulverized through a pulverization process.

SOLUTION: Materials of Bi, Te and Se having purity of 3N are weighed to provide a composition of $\text{Bi}_{2-\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}}$ and thrown into a quartz tube. HgBr_2 is added thereto in order to condition the carrier concentration. While heating the evacuated quartz tube, a mixture material is fused and stirred and then it is cooled to produce a thermoelectric

semiconductor crystal alloy. Subsequently, it is crushed in a cutter mill to produce thermoelectric semiconductor crystal powder which is then placed in a hot extruder 1. The temperature of a heater 12 is regulated along with the pressure of a punch 13 such that the thermoelectric semiconductor crystal powder is pressed by means of the punch 13 while being heated and sintered gradually thus producing a thermoelectric semiconductor sintered element 16.

COPYRIGHT: (C)1998, JPO

DERWENT-ACC-NO: 1998-121753

DERWENT-WEEK: 199818

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Semiconductor thermoelectric
manufacturing method -
extruding hot thermoelectric alloy
powder to form
cylindrical output which is cut into
section

INVENTOR: EBISUMORI, K; HORI, S ; TAUCHI, H

PRIORITY-DATA: 1996JP-0210287 (August 8, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
DE 19734471 A1		February 12, 1998	N/A
012	H01L 035/28		
JP 10056210 A		February 24, 1998	N/A
009	H01L 035/34		

INT-CL (IPC): B22F003/20, H01L035/16 , H01L035/28 ,
H01L035/34

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19734471A

BASIC-ABSTRACT:

The hot extrusion process involves using a cylindrical heating sleeve (12) that surrounds an extrusion die (11). The die has a main section in the form of a hopper with a 20mm diameter and this reduces in a cone section (111b) to a 2mm nozzle (16).

The powder alloy of thermoelectric material (11a) is extruded by a plunger (13) while being heated at 200 to 580 degrees Celsius to produce a continuous pulverised sinter material out of thermoelectric semiconductor. e.g. of BiSbTeSe. The sintered output is then cut into multiple elements.

USE - Thermoelectric semiconductor manufacture

ADVANTAGE - Provides high mechanical strength.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-56210

(43)公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 35/34			H 0 1 L 35/34	
			35/16	
// B 2 2 F 3/20			B 2 2 F 3/20	A

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平8-210287

(22)出願日 平成8年(1996) 8月8日

(71)出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(72)発明者 田 内 比登志

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

(72)発明者 堀 智

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

(72)発明者 戎 森 一 雄

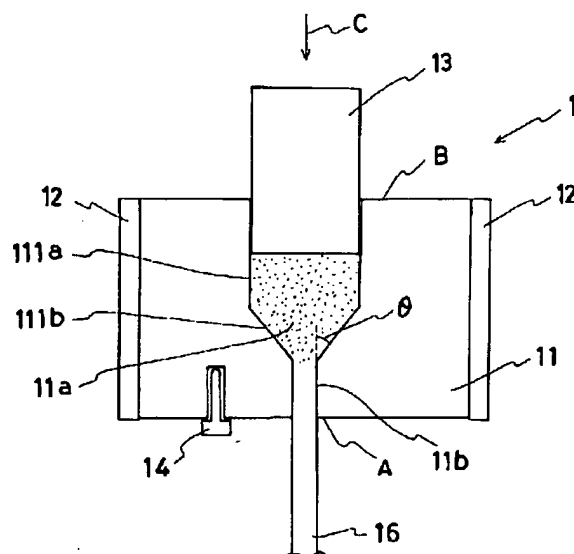
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

(54)【発明の名称】 熱電半導体焼結素子の製造方法及び熱電半導体焼結素子

(57)【要約】

【課題】 熱電特性が向上した熱電半導体焼結素子を製造すること。

【解決手段】 熱電半導体結晶を粉末化する粉末化工程と、前記粉末化工程により粉末化された前記熱電半導体結晶粉末を加熱しつつ押し出して熱電半導体焼結体を成形する熱間押出工程と、前記熱間押出工程により押し出された熱電半導体焼結体を切断して熱電半導体焼結素子を成形する切断工程と、を備えることを特徴とする熱電半導体焼結体の製造方法としたこと。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱電半導体結晶を粉末化する粉末化工程と、
前記粉末化工程により粉末化された前記熱電半導体結晶粉末を加熱しつつ押し出して熱電半導体焼結体を成形する熱間押出工程と、
前記熱間押出工程により押し出された熱電半導体焼結体を切断して熱電半導体焼結素子を成形する切断工程と、
を備えることを特徴とする熱電半導体焼結体の製造方法。

【請求項2】 請求項1において、
前記切断工程は、前記熱間押出工程における押出方向に対して垂直面で前記熱電半導体焼結体を切断することを特徴とする熱電半導体焼結素子の製造方法。

【請求項3】 請求項1において、
前記熱間押出工程は、加熱温度を $200^{\circ}\text{C}\sim 580^{\circ}\text{C}$ の範囲内で行うことを特徴とする熱電半導体焼結素子の製造方法。

【請求項4】 請求項1において、
前記熱間押出工程は、押し出し圧力を $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上として行うことを特徴とする熱電半導体焼結素子の製造方法。

【請求項5】 熱電半導体結晶を粉末化し、該熱電半導体結晶の粉末を加熱しつつ押し出して熱電半導体焼結体を成形し、該熱電半導体焼結体を切断して成形した熱電半導体焼結素子。

【請求項6】 請求項5において、
前記熱電半導体焼結素子は、結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、熱電半導体焼結素子。

【請求項7】 請求項5において、
前記熱電半導体結晶は、次式、
 $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z\text{Se}_a$
($0.35\leq x\leq 0.65$ 、 $1.35\leq y\leq 1.65$ 、 $2.65\leq z\leq 3.3$ 、 $0<a\leq 0.35$)
で示される組成であることを特徴とする、熱電半導体焼結体。

【請求項8】 請求項5において、
前記熱電半導体結晶は、次式、
 $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$
($0.35\leq x\leq 0.65$ 、 $1.35\leq y\leq 1.65$ 、 $2.65\leq z\leq 3.3$)
で示される組成であることを特徴とする、熱電半導体焼結体。

【請求項9】 請求項5において、
前記熱電半導体結晶の粉末は、次式、
 $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z\text{Se}_a$
($1.35\leq x\leq 2.05$ 、 $0<y\leq 0.65$ 、 $2.65\leq z\leq 3.1$ 、 $0<a\leq 0.3$)
で示される組成であることを特徴とする、熱電半導体焼結体。

2

【請求項10】 請求項5において、
前記熱電半導体結晶の粉末は、次式、
 $\text{Bi}_x\text{Te}_z\text{Se}_a$

($1.35\leq x\leq 2.05$ 、 $2.65\leq z\leq 3.1$ 、 $0<a\leq 0.35$)

で示される組成であることを特徴とする、熱電半導体焼結体。

【請求項11】 請求項5において、
前記熱電半導体結晶の粉末は、次式、

10 Bi_xTe_z
($1.35\leq x\leq 2.05$ 、 $2.65\leq z\leq 3.1$)

で示される組成であることを特徴とする、熱電半導体焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱電半導体を焼結した熱電半導体焼結素子及び熱電半導体焼結素子の製造方法に関するものである。

【0002】

20 【従来の技術】従来、電子冷却素子に使用される熱電半導体組成物は、ブリッジマン法又はブーンメルト法で一方向性凝固させて作製した結晶材料を使用していた。

【0003】しかし、単結晶材料をそのまま素子として使用する場合、例えばBi-Te系の材料を素子として使用する場合、Te-Te結合面で劈開性を有し、この面で割れ易いため、非常に脆く、電子冷却素子の信頼性や機械的強度が低下する。そこで、機械的強度を改良するために、特開昭64-37456号公報に示されるように、熱電半導体結晶を粉末化し、所望の粒子径に分級した後にホットプレスを行い、粉末焼結体を形成し、該焼結体を切りだして熱電半導体焼結素子とするものが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、従来の熱電半導体焼結素子は、結晶体を粉末化した後に、ホットプレス等により焼結体を形成するものが主流である。しかし、最近の省エネルギー化、省スペース化の要望が増加するにつれ、さらに熱電半導体の熱電特性（性能指数＝（ゼーベック係数）²×電気伝導度／熱伝導率）のよいものが望まれるようになり、信頼性、機械的強度を維持しつつ、なおかつ特性の優れたものを提供するにあたり、従来のホットプレス法による熱電半導体の製造方法では、限界に達してきた。

【0005】また、ホットプレス工程においては、一般的に焼結体が形成されるべきキャビティー空間が円筒状に形成されている。このため、ホットプレスして取り出された焼結体も円筒状である。このため、焼結体から素子を切り出す際に、まず円筒の外周部を取り除いて角柱状とし、この角柱をさらに細かく切って、素子を作製する必要がある。このため角柱状にする際に取り除かれた

50

円筒の外周部は製品として使用されず、この結果、製品歩留りを悪化させるという問題点がある。ホットプレスをする際に、角柱の焼結体を製造するようにすれば上記問題点は解決されるが、このように構成すると、ホットプレス時に圧力が角部に集中し、加圧力のバラツキにより熱電半導体の熱電特性がばらつくという新たな問題点が発生する。

【0006】また、ホットプレスする際の粉末結晶粒子の粒子径は一般的に、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ と大きいので、焼結体としたときの粒界が大きく、機械的強度がそれ程 10 高くならないという問題点がある。

【0007】故に、本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、信頼性、機械的強度を維持しつつ、熱電半導体の特性をより向上させることを技術的課題とする。また、熱電半導体の製造方法において、歩留りが良好であり、素子として切り出した際に特性が安定し、また機械的強度にも優れた熱電半導体焼結素子とすることを技術的課題とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記技術的課題を解決す 20 ために、本発明の請求項1において講じた技術的手段は、熱電半導体結晶を粉末化する粉末化工程と、前記粉末化工程により粉末化された前記熱電半導体結晶粉末を加熱しつつ押し出して熱電半導体焼結体を成形する熱間押出工程と、前記熱間押出工程により押し出された熱電半導体焼結体を切断して熱電半導体焼結素子を成形する切断工程と、を備えることを特徴とする熱電半導体焼結体の製造方法としたことである。

【0009】本発明で最も注目すべきことは、粉末化工程により粉末化された熱電半導体結晶粉末を焼結化する 30 際に、加熱しつつ押し出して焼結体を成形する熱間押出工程を使用したことである。そして、熱間押出工程により製造した焼結体を切断して熱電半導体焼結素子としたことである。押出成形により焼結体を製造すると、従来のものよりも良好な熱電特性を備えた熱電半導体焼結素子を製造することができる。また熱間押出工程にて製造した焼結体を切断して焼結素子とするので、使用した原材料を全て素子とすることができ、歩留りが向上する。さらに、焼結素子であるので、機械的強度も良好である。

【0010】上記技術的課題を解決するにあたって、本発明の請求項2において講じた技術的手段のように、前記切断工程は、前記熱間押出工程における押出方向に対して垂直面で前記熱電半導体焼結体を切断することが好ましい。熱間押出工程により焼結体を製造した場合、焼結体の断面に対して均一に加圧力がかかる。このためこの断面と平行に、即ち押出方向に対して垂直面で焼結体を切断して焼結素子を製造すれば、熱電特性を安定させることができる。

【0011】上記技術的課題を解決するにあたって、本 50

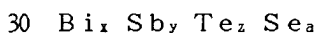
発明の請求項3において講じた技術的手段のように、前記熱間押出工程は、加熱温度を $200^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ の範囲内で行うことが好ましい。この加熱温度とすることにより、より一層熱電特性の向上が望まれる。

【0012】また、上記技術的課題を解決するにあたって、本発明の請求項4において講じた技術的手段のように、前記熱間押し出し工程は、押し出し圧力を 500 kg/cm^2 以上として行うことが好ましい。押し出し圧力を 500 kg/cm^2 以上とすると、上記熱電特性の向上がより一層大きくなる。

【0013】上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項5において講じた技術的手段は、熱電半導体結晶を粉末化し、該熱電半導体結晶の粉末を加熱しつつ押し出して熱電半導体焼結体を成形し、該熱電半導体焼結体を切断して成形した熱電半導体焼結素子としたことである。このようにして製造した熱電半導体焼結素子は、従来のものよりも良好な熱電特性を示す。

【0014】また、上記技術的課題を解決するにあたって、本発明の請求項6において講じた技術的手段のよう 20 に、前記熱電半導体焼結素子は、結晶粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。熱間押出工程により熱電半導体焼結体を製造すると、押出成形時の原材料である熱電半導体結晶粉末がさらに微細化される。そして、焼結体となったときの結晶粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下であると、粒界が増加し、素子のクラックの進行が粒界で阻止され易くなるため、素子の機械的強度がさらに増加する。

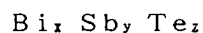
【0015】より好ましくは、本発明の請求項7において講じた技術的手段のように、前記熱電半導体結晶は、次式、



$$(0.35 \leq x \leq 0.65, \quad 1.35 \leq y \leq 1.65, \quad 2.65 \leq z \leq 3.3, \quad 0 < a \leq 0.35)$$

で示される組成であることが好ましい。上記組成とすることにより、P型熱電半導体焼結素子において、熱電特性がより向上する。

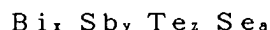
【0016】また、本発明の請求項8において講じた技術的手段のように、前記熱電半導体結晶は、次式、



$$40 (0.35 \leq x \leq 0.65, \quad 1.35 \leq y \leq 1.65, \quad 2.65 \leq z \leq 3.3)$$

で示される組成であることが好ましい。上記組成とすることにより、P型熱電半導体焼結素子において、熱電特性がより向上する。

【0017】また、本発明の請求項9において講じた技術的手段のように、前記熱電半導体結晶の粉末は、次式、



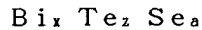
$$(1.35 \leq x \leq 2.05, \quad 0 < y \leq 0.65, \quad 2.65 \leq z \leq 3.1, \quad 0 < a \leq 0.3)$$

で示される組成であることが好ましい。上記組成とする

5

ことにより、N型熱電半導体焼結素子において、熱電特性がより向上する。

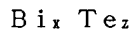
【0018】また、本発明の請求項10において講じた技術的手段のように、前記熱電半導体結晶の粉末は、次式、



$$(1.35 \leq x \leq 2.05, \quad 2.65 \leq z \leq 3.1, \quad 0 < a \leq 0.35)$$

で示される組成であることが好ましい。上記組成とすることにより、N型熱電半導体焼結素子において、熱電特性がより向上する。

【0019】また、本発明の請求項11において講じた技術的手段のように、前記熱電半導体結晶の粉末は、次式、



$$(1.35 \leq x \leq 2.05, \quad 2.65 \leq z \leq 3.1)$$

で示される組成であることが好ましい。上記組成とすることにより、N型熱電半導体焼結素子において、熱電特性がより向上する。

【0020】

【発明の実施の形態】

(第1実施形態例) 以下に、本発明の第1実施形態例について、図面に基いて説明する。

【0021】まず、 $\text{Bi}_{1.2} \text{Te}_{2.85} \text{Se}_{0.15}$ の組成となるように、Bi、Te、Seの純度3Nの原材料を秤量し、これらの原材料を石英管内に投入した。

【0022】次に、キャリア濃度を調整するため、石英管内に臭化第2水銀(HgBr_2)を0.09wt%添加した。

【0023】次に、真空ポンプにより石英管内を0.1 30 torr以下の真空にし、封止した。

【0024】管内を真空にした石英管を700℃にて1時間加熱しながら揺動し、管内の原材料の混合物を溶融撹拌した後、冷却させ、熱電半導体結晶合金とした。

【0025】この熱電半導体結晶合金をカッターミルにて粉碎し、熱電半導体結晶粉末とした(粉末化工程)。

【0026】次に、粉碎された熱電半導体結晶粉末を分級し、90 μm 以下の粉末に調整した。

【0027】このようにして作製した熱電半導体結晶の粉末を、図1に概略的に示すような熱間押出装置1に入 40 れ、熱間押出成形を行った(熱間押出工程)。

【0028】ここで、熱間押出装置1について説明する。熱間押出装置1は、金型11を備える。金型11は、外表面に板状のヒータ12が取付られており、図示せぬ電源供給部からヒータ12に通電されて加熱され、それにより金型11が加熱されるようになっている。また金型11は、内部に材料供給用の空間部11aが設けられており、この空間部11aに熱電半導体結晶粉末が供給される。また、本実施形態例において空間部11aは円柱形部111a及び円錐台形部111bより構成さ

6

れ、円柱形部111aの直径は20mmに、円錐台形部111bのテーパ角(図1に示す角度 θ)は45°に設計した。空間部11aの円錐台形部111b側には、通路部11bの一端が連結され、該通路部11bの他端は金型11の図示Aで示す表面で開口している。この開口部において押出成形体が金型11から排出される。本実施形態例において、通路部11bの径は2mmに設計した。円柱形部111aは、金型11の図示Bで示す表面で開口している。パンチ13は、金型11のB表面側に備えられている。パンチ13は、円柱状に形成されており、その径は金型11の円柱径部111aの径とほぼ同径とされている。そして、油圧駆動、モータ駆動等により、図示矢印C方向に駆動して、円柱径部111a内を往復可能に構成されている。金型11内にはさらに温度センサ14が組み込まれており、温度センサ14は金型11の温度を計測可能となっている。

【0029】本実施形態例において、金型の温度は400℃、熱電半導体結晶粉末にかかる圧力は10ton/cm²となるように、ヒータ12の温度及びパンチ13の押圧力が調整される。この条件下においてパンチ13を図示矢印C方向に移動させると、空間部11a内の熱電半導体結晶粉末は、加熱されつつも、パンチ13の押圧力によって加圧され、次第に焼結体となる。このようにして成形された焼結体は、空間部11aから通路部11bへと押し出され、通路部11bから金型11の外部に排出され、熱電半導体焼結体16が製造される。

【0030】次に、熱間押出された熱電半導体焼結体を、図2に示すように押し出し方向と垂直な面で切断し、切断片を熱電半導体焼結素子17とした。

【0031】(第2実施形態例) まず、 $\text{Bi}_{0.5} \text{Sb}_{1.5} \text{Se}_{3.15}$ の組成になるように、Bi、Sb、Seの純度3Nの原材料を秤量し、石英管内に投入した。

【0032】次に、真空ポンプにより石英管内を0.1 torr以下の真空にし、封止した。

【0033】管内を真空にした石英管を700℃にて1時間加熱しながら揺動し、管内の原材料の混合物を溶融撹拌した後、冷却させて合金化した。

【0034】この合金をカッターミルにて粉碎した。

【0035】次に、粉碎された合金を分級し、50 μm 以下の粉末に調整した。

【0036】このようにして作製した熱電半導体結晶の粉末を、温度350℃、圧力10ton/cm²の条件下において熱間押出成形を行い、焼結体を作製した。このときに使用した熱間押出装置は、第1実施形態例において説明したものと同一であるので、説明を省略する。

【0037】次に、熱間押し出した焼結体を、押し出し方向と垂直な面で切断し、切断片を熱電半導体焼結素子17とした。

【0038】(第3実施形態例) まず、 $\text{Bi}_{1.6} \text{Sb}_{0.4} \text{Te}_{2.85} \text{Se}_{0.15}$ の組成となるように、Bi、T

e、Sb、Seの純度3Nの原材料を秤量し、石英管内に投入した。

【0039】次に、キャリア濃度を調整するため、石英管内に臭化銅(CuBr_2)を0.09wt%添加した。

【0040】次に、真空ポンプにより石英管内を0.1 torr以下の真空にし、封止した。

【0041】管内を真空にした石英管を700℃にて1時間加熱しながら揺動し、管内の原材料の混合物を溶融攪拌した後、冷却させて合金化した。

【0042】この合金をカッターミルにて粉碎した。

【0043】次に、粉碎された合金を分級し、45 μm 以下の粉末に調整した。

【0044】このようにして作製した熱電半導体結晶の粉末を、温度450℃、圧力2ton/cm²の条件下において熱間押出成形を行い、焼結体を作製した。このときに使用した熱間押出装置は、第1実施形態例で説明したものと同様であるため、その説明を省略する。

【0045】次に、熱間押し出しされた焼結体を、押し出し方向と垂直な面で切断し、切断片を熱電半導体焼結素子17とした。

【0046】(第4実施形態例)まず、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ の組成となるように、Bi、Te、Seの純度3Nの原材料を秤量し、石英管内に投入した。

【0047】次に、キャリア濃度を調整するため、石英管内に臭化第2水銀(HgBr_2)を0.09wt%添加した。

【0048】次に、真空ポンプにより石英管内を0.1 torr以下の真空にし、封止した。

【0049】管内を真空にした石英管を700℃にて1時間加熱しながら揺動し、管内の原材料の混合物を溶融攪拌した後、冷却させて合金化した。

【0050】この合金をカッターミルにて粉碎した。

【0051】次に、粉碎された合金を分級し、45~90 μm の粉末に調整した。

【0052】このようにして作製した熱電半導体結晶の粉末を、温度400℃、圧力50ton/cm²の条件下において熱間押出成形を行い、焼結体を作製した。このときに使用した熱間押出装置は、第1実施形態例で説明したものと同様であるので、その説明を省略する。

【0053】次に、熱間押し出しされた焼結体を、押し出し方向と垂直な面で切断し、切断片を熱電半導体焼結素子17とした。

【0054】(第5実施形態例)まず、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ の組成となるように、Bi、Te、Seの純度3Nの原材料を秤量し、石英管内に投入した。

【0055】次に、キャリア濃度を調整するため、石英管内に臭化第2水銀(HgBr_2)を0.09wt%添加した。

【0056】次に、真空ポンプにより石英管内を0.1

torr以下の真空にし、封止した。

【0057】管内を真空にした石英管を700℃にて1時間加熱しながら揺動し、管内の原材料の混合物を溶融攪拌した後、冷却させて合金化した。

【0058】この合金をカッターミルにて粉碎した。

【0059】次に、粉碎された合金を分級し、10 μm 以下の粉末に調整した。

【0060】このようにして作製した熱電半導体結晶の粉末を、図1に示すような金型に入れ、温度350℃、圧力60ton/cm²の条件下において熱間押出成形を行い、焼結体を作製した。このときに使用した熱間押出装置は、第1実施形態例で説明したものと同様であるので、その説明を省略する。

【0061】次に、熱間押し出しされた焼結体を、押し出し方向と垂直な面で切断し、切断片を熱電半導体焼結素子17とした。

【0062】(第6実施形態例)まず、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ の組成となるように、Bi、Te、Sb、Seの純度3Nの原材料を秤量し、石英管内に投入した。

【0063】次に、キャリア濃度を調整するため、石英管内に銀(Ag)を0.016wt%添加した。

【0064】次に、真空ポンプにより石英管内を0.1 torr以下の真空にし、封止した。

【0065】管内を真空にした石英管を700℃にて1時間加熱しながら揺動し、管内の原材料の混合物を溶融攪拌した後、冷却させて合金化した。

【0066】この合金をカッターミルにて粉碎した。

【0067】次に、粉碎された合金を分級し、120 μm 以下の粉末に調整した。

【0068】このようにして作製した熱電半導体結晶の粉末を、図1に示すような金型に入れ、温度500℃、圧力20ton/cm²の条件下において熱間押出成形を行い、焼結体を作製した。このときに使用した熱間押出装置は、第1実施形態例で説明したものと同様であるので、その説明を省略する。

【0069】次に、熱間押し出しされた焼結体を、押し出し方向と垂直な面で切断し、切断片を熱電半導体焼結素子17とした。

【0070】(第7実施形態例)まず、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Se}_{3.0}$ の組成になるように、Bi、Sb、Seの純度3Nの原材料を秤量し、石英管内に投入した。

【0071】次に、キャリア濃度を調整するため、石英管内に銀(Ag)を0.016wt%添加した。

【0072】次に、真空ポンプにより石英管内を0.1 torr以下の真空にし、封止した。

【0073】管内を真空にした石英管を700℃にて1時間加熱しながら揺動し、管内の原材料の混合物を溶融攪拌した後、冷却させて合金化した。

【0074】この合金をカッターミルにて粉碎した。

【0075】次に、粉碎された合金を分級し、20～90 μ mの粉末に調整した。

【0076】このようにして作製した熱電半導体結晶の粉末を、図1に示すような金型に入れ、温度500℃、圧力20ton/cm²の条件下において熱間押出成形を行い、焼結体を作製した。このときに使用した熱間押出装置は、第1実施形態例で使用したものと同様であるので、その説明を省略する。

【0077】次に、熱間押し出しされた焼結体を、押し出し方向と垂直な面で切断し、切断片を熱電半導体焼結素子17とした。

【0078】(第8実施形態例) まず、Bi_{0.6}Sb_{1.4}Se_{3.25}の組成になるように、Bi、Sb、Seの純度3Nの原材料を秤量し、石英管内に投入した。

【0079】次に、真空ポンプにより石英管内を0.1torr以下の真空にし、封止した。

【0080】管内を真空にした石英管を700℃にて1時間加熱しながら揺動し、管内の原材料の混合物を溶融攪拌した後、冷却させて合金化した。

【0081】この合金をカッターミルにて粉碎した。

【0082】次に、粉碎された合金を分級し、10 μ m以下の粉末に調整した。

【0083】このようにして作製した熱電半導体結晶の粉末を、図1に示すような金型に入れ、温度300℃、圧力50ton/cm²の条件下において熱間押出成形を行い、焼結体を作製した。このときに使用した熱間押出装置は、第1実施形態例で使用したものと同様であるので、その説明を省略する。

【0084】次に、熱間押し出しされた焼結体を、押し出し方向と垂直な面で切断し、切断片を熱電半導体焼結素子17とした。

【0085】(比較例1) まず、Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}の組成となるように、Bi、Te、Seの純度3Nの原材料を秤量し、石英管内に投入した。

【0086】次に、キャリア濃度を調整するため、石英管内に臭化第2水銀(HgBr₂)を0.09wt%添加した。

【0087】次に、真空ポンプにより石英管内を0.1torr以下の真空にし、封止した。

【0088】管内を真空にした石英管を700℃にて1時間加熱しながら揺動し、管内の原材料の混合物を溶融攪拌した後、冷却させて合金化した。

【0089】この合金をカッターミルにて粉碎した。

【0090】次に、粉碎された合金を分級し、37～7

4 μ m以下の粉末に調整した。

【0091】このようにして作製した熱電半導体結晶の粉末を、温度400℃、圧力0.45ton/cm²の条件下においてホットプレスし、焼結体を成形した。

【0092】次に、ホットプレスして成形された焼結体を切断し、切断片を熱電半導体焼結素子とした。

【0093】(比較例2) まず、Bi_{0.5}Sb_{1.5}Se_{0.15}の組成となるように、Bi、Sb、Seの純度3Nの原材料を秤量し、石英管内に投入した。

【0094】次に、真空ポンプにより石英管内を0.1torr以下の真空にし、封止した。

【0095】管内を真空にした石英管を700℃にて1時間加熱しながら揺動し、管内の原材料の混合物を溶融攪拌した後、冷却させて合金化した。

【0096】この合金をカッターミルにて粉碎した。

【0097】次に、粉碎された合金を分級し、20～150 μ m以下の粉末に調整した。

【0098】このようにして作製した熱電半導体結晶の粉末を、温度380℃、圧力0.5ton/cm²の条件下においてホットプレスし、焼結体を成形した。

【0099】次に、ホットプレスして成形された焼結体を切断し、切断片を熱電半導体焼結素子とした。

【0100】以上のように、各熱電半導体焼結素子サンプルを作製し、各サンプルの圧縮強度、ゼーベック係数、電気伝導度を測定した。実施形態例1～4における各サンプルの製造条件及び測定結果をまとめて表1に、実施形態例5～8における各サンプルの製造条件及び測定結果をまとめて表2に、比較例における各サンプルの製造条件及び測定結果をまとめて表3に示す(尚、実施形態例におけるゼーベック係数、電気伝導度は押し出し成形時の押し出し方向及び押し出し方向に対して垂直方向の2方向について測定し、比較例におけるゼーベック係数、電気伝導度はホットプレス時における加圧方向及び加圧方向に対して垂直方向の2方向について測定した。)。また、実施形態例1において製造した熱電半導体焼結素子サンプルの組織写真を図3(倍率10000倍)に、実施形態例2において製造した熱電半導体焼結素子サンプルの組織写真を図4(倍率10000倍)に、比較例1において製造した熱電半導体焼結素子サンプルの組織写真を図5(倍率400倍)に、比較例2において製造した熱電半導体焼結素子サンプルの組織写真を図6(倍率400倍)に示す

【0101】

【表1】

11

12

		第1実施形態例	第2実施形態例	第3実施形態例	第4実施形態例
作成条件	組成	$\text{Bi}_{2.85}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3.15}$	$\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$	$\text{Bi}_{2.7}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$
	添加物 (wt%)	HgBr_2 0.09wt%	なし	CuBr_2 0.09wt%	HgBr_2 0.09wt%
	粉末粒径 (μm)	~90	~50	~45	45~90
	押出温度 ($^{\circ}\text{C}$)	400	350	450	400
	押出圧力 (ton/cm^2)	10	10	2	50
特性値	圧縮強度 (kg/mm^2)	25	26	23	20
	$\rho^{\circ}\rightarrow^{\circ}$ 係数 (押出方向: $\mu\text{V}/\text{K}$)	-205	196	-213	-198
	$\rho^{\circ}\rightarrow^{\circ}$ 係数 (垂直方向: $\mu\text{V}/\text{K}$)	-206	200	-210	-199
	電気伝導度 (押出方向: $1/\Omega\text{cm}$)	1080	1060	890	1020
	電気伝導度 (垂直方向: $1/\Omega\text{cm}$)	890	790	670	820
組織写真 No.		図3	図4		

【0102】

* * 【表2】

		第5実施形態例	第6実施形態例	第7実施形態例	第8実施形態例
作成条件	組成	$\text{Bi}_{2.85}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3.0}$	$\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_{3.25}$
	添加物 (wt%)	HgBr_2 0.09wt%	Ag 0.016wt%	Au 0.016wt%	なし
	粉末粒径 (μm)	~10	~120	20~90	~10
	押出温度 ($^{\circ}\text{C}$)	350	550	500	300
	押出圧力 (ton/cm^2)	60	1	20	50
特性値	圧縮強度 (kg/mm^2)	22	26	23	21
	$\rho^{\circ}\rightarrow^{\circ}$ 係数 (押出方向: $\mu\text{V}/\text{K}$)	-209	215	195	203
	$\rho^{\circ}\rightarrow^{\circ}$ 係数 (垂直方向: $\mu\text{V}/\text{K}$)	-206	216	199	205
	電気伝導度 (押出方向: $1/\Omega\text{cm}$)	1070	810	1100	920
	電気伝導度 (垂直方向: $1/\Omega\text{cm}$)	820	590	920	780
組織写真 No.					

【0103】

※ ※ 【表3】

		比較例1	比較例2
作成条件	組成	$\text{Bi}_{2.85}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3.15}$
	添加物 (wt%)	HgBr_2 0.09wt%	なし
	粉末粒径 (μm)	37~74	20~150
	ホットプレス温度 ($^{\circ}\text{C}$)	400	380
	ホットプレス圧力 (ton/cm^2)	0.45	7
特性値	圧縮強度 (kg/mm^2)	5	26
	$\rho^{\circ}\rightarrow^{\circ}$ 係数 (加圧方向: $\mu\text{V}/\text{K}$)	-195	193
	$\rho^{\circ}\rightarrow^{\circ}$ 係数 (垂直方向: $\mu\text{V}/\text{K}$)	-199	201
	電気伝導度 (加圧方向: $1/\Omega\text{cm}$)	760	950
	電気伝導度 (垂直方向: $1/\Omega\text{cm}$)	210	230
組織写真 No.		図5	図6

【0104】上記測定結果から明らかなように、第1実施形態例～第8実施形態例のいずれにおいても、比較例として行ったホットプレスにより焼結体を製造したもの★50

★よりも熱電特性が良好であった。これは、以下に示す理由によるものと考えられる。即ち、図3～図6の写真からも明らかなように、本実施形態例において製造した熱

電半導体焼結素子の粒径は非常に小さく、ほとんどが10 μ m以下となっている。これに対し、比較例において製造した熱電半導体焼結素子の粒径は比較的大きく、50 μ m程度である。これは、熱間押出工程における押出時に粉末粒が再結晶を起こし、微細化しているものと考えられ、この再結晶プロセスにおいて、粉末粒界近傍が溶け合い、電気伝導度が向上するため、熱電特性が良好となるものと考えられる。

【0105】また、第1実施形態例～第8実施形態例のいずれにおいても、比較例であるホットプレスにより焼結体を製造したものよりも、機械的強度（圧縮強度）が高いことがわかる。これは、実施形態例の方が比較例のものよりも粒界が多く、焼結体内のクラックの進行が、その粒界で阻止される確率が高いためであると思われる。

【0106】また、いずれの実施形態例をとってみても、押出方向に平行な方向で測定した熱電特性の方が、押出方向に垂直な方向で測定した熱電特性の方が良好である。これは、押出方向に対して平行な方向に、粒のC面が配向するためと思われる（粒のC面に対して平行な方向の方が、C面に対して垂直な方向よりも、熱電特性が良好である。）。

【0107】

【発明の効果】請求項1の発明は、以下の如く効果を有する。

【0108】粉末化工程により粉末化された熱電半導体結晶粉末を焼結化する際に、加熱しつつ押し出して焼結体を成形する。これにより、従来のものよりも良好な熱電特性を備えた熱電半導体焼結素子を製造することができる。また熱間押出工程にて製造した焼結体を切断して焼結素子とするので、使用した原材料を全て素子とすることができ、歩留りが向上した。さらに、焼結素子であるので、機械的強度も良好である。

【0109】請求項2の発明は、以下の如く効果を有する。

【0110】熱間押出工程により熱電半導体焼結体を押出した後に、押出方向に対して垂直面で前記熱電半導体焼結体を切断して熱電半導体焼結素子を製造したので、良好な熱電特性を備えた熱電半導体焼結素子を安定して製造することができる。

【0111】請求項3の発明は、以下の如き効果を有する。

【0112】熱間押出工程における加熱温度を200℃～580℃の範囲内として行った。これにより、より一層熱電特性が向上した熱電半導体焼結素子を安定して製造することができる。加熱温度が200℃以下であると再結晶による微細化が起こりにくくなり好ましくない。また、加熱温度が580℃以上であると熔融してしまい、押出成形ができなくなるので、好ましくない。

【0113】請求項4の発明は、以下の如く効果を有す

る。

【0114】熱間押し出し工程における押し出し圧力を500kg/cm²以上として行った。これにより、熱電特性の向上がより一層大きな熱電半導体焼結素子を効率良く製造することができる。押し出し圧力を500kg/cm²以下とすると押出速度が極端に遅くなり、生産性が悪くなるため、好ましくない。

【0115】請求項5の発明は、以下の如く効果を有する。

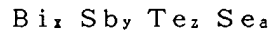
【0116】熱電半導体結晶を粉末化し、該熱電半導体結晶の粉末を加熱しつつ押し出して熱電半導体焼結体を成形したので、熱電特性の向上した熱電半導体焼結素子とすることができる。

【0117】請求項6の発明は、以下の如く効果を有する。

【0118】熱電半導体焼結素子の結晶粒径が10 μ m以下としたので、素子の機械的強度をさらに増加させることができる。

【0119】請求項7の発明は、以下の如く効果を有する。

【0120】熱電半導体結晶を、次式、

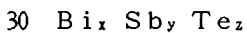


(0.35 \leq x \leq 0.65、 1.35 \leq y \leq 1.65、 2.65 \leq z \leq 3.3、 0<a \leq 0.35)

で示される組成としたため、P型熱電半導体焼結素子において、熱電特性をさらに向上させることができる。

【0121】請求項8の発明は、以下の如く効果を有する。

【0122】熱電半導体結晶を、次式、

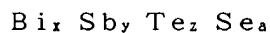


(0.35 \leq x \leq 0.65、 1.35 \leq y \leq 1.65、 2.65 \leq z \leq 3.3)

で示される組成としたため、P型熱電半導体焼結素子において、熱電特性をさらに向上させることができる。

【0123】請求項9の発明は、以下の如く効果を有する。

【0124】熱電半導体結晶の粉末を、次式、

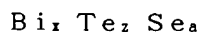


(1.35 \leq x \leq 2.05、 0<y \leq 0.65、 2.65 \leq z \leq 3.1、 0<a \leq 0.3)

で示される組成としたため、N型熱電半導体焼結素子において、熱電特性をさらに向上させることができる。

【0125】請求項10の発明は、以下の如く効果を有する。

【0126】熱電半導体結晶の粉末を、次式、



(1.35 \leq x \leq 2.05、 2.65 \leq z \leq 3.1、 0<a \leq 0.35)

で示される組成としたため、N型熱電半導体焼結素子において、熱電特性をさらに向上させることができる。

15

【0127】請求項11の発明は、以下の如く効果を有する。

【0128】熱電半導体結晶の粉末を、次式、
 Bi_xTe_z

($1.35 \leq x \leq 2.05$ 、 $2.65 \leq z \leq 3.1$)
 で示される組成としたため、N型熱電半導体焼結素子において、熱電特性をさらに向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態例における、熱間押出装置の概略図である。

【図2】本発明の実施形態例における、切断工程の概略図である。

【図3】本発明の実施形態例1において製造した熱電半導体焼結体の断面組織写真である。

【図4】本発明の実施形態例2において製造した熱電半

16

導体焼結体の断面組織写真である。

【図5】比較例1において製造した熱電半導体焼結体の断面組織写真である。

【図6】比較例2において製造した熱電半導体焼結体の断面組織写真である。

【符号の説明】

1 熱間押出装置

11 金型、11a 材料供給部、11b 通路部、

10 111a 円柱形部、111b 円錐台形部

12 ヒーター

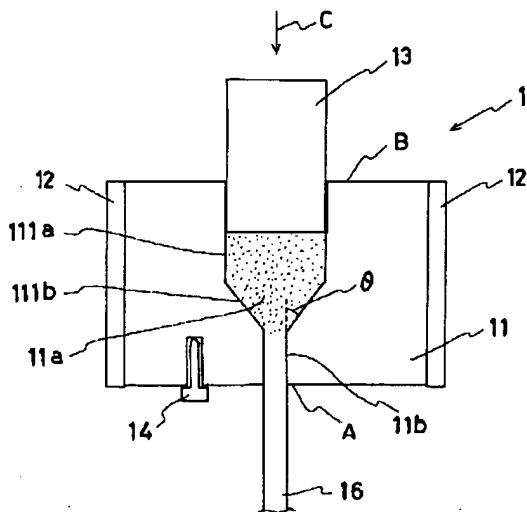
13 パンチ

14 温度センサ

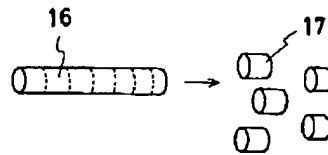
16 熱電半導体焼結体

17 熱電半導体焼結素子

【図1】



【図2】



【図3】



【図6】



【図4】



【図5】



* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the thermoelectric semiconductor sintered compact characterized by having the hot extrusion process which extrudes heating said thermoelectric semiconductor crystal powder in which disintegration was carried out by the powder chemically-modified [which carries out disintegration of the thermoelectric semiconductor crystal] degree, and the powder chemically-modified [said] degree, and fabricates a thermoelectric semiconductor sintered compact, and the cutting process which cuts the thermoelectric semiconductor sintered compact extruded by said hot extrusion process, and fabricates a thermoelectric semiconductor sintering component.

[Claim 2] It is the manufacture approach of the thermoelectric semiconductor sintering component characterized by said cutting process cutting said thermoelectric semiconductor sintered compact to the direction of extrusion in said hot extrusion process in claim 1 in a vertical plane.

[Claim 3] It is the manufacture approach of the thermoelectric semiconductor sintering component characterized by said hot extrusion process performing heating temperature in claim 1 within the limits of 200 degrees C - 580 degrees C.

[Claim 4] Setting to claim 1, said hot extrusion process is an extrusion pressure 500kg/cm² The manufacture approach of the thermoelectric semiconductor sintering component characterized by carrying out as the above.

[Claim 5] The thermoelectric semiconductor sintering component which carried out disintegration of the thermoelectric semiconductor crystal, extruded heating the powder of this thermoelectric semiconductor crystal, fabricated the thermoelectric semiconductor sintered compact, and cut and fabricated this thermoelectric semiconductor sintered compact.

[Claim 6] Said thermoelectric semiconductor sintering component is a thermoelectric semiconductor sintering component to which it is characterized by the diameter of crystal grain being 10 micrometers or less in claim 5.

[Claim 7] Setting to claim 5, said thermoelectric semiconductor crystal is a degree type and Bix Sby Tez Sea ($0.35 \leq x \leq 0.65$, $1.35 \leq y \leq 1.65$, $2.65 \leq z \leq 3.3$, $0 < a \leq 0.35$).

The thermoelectric semiconductor sintered compact which comes out and is characterized by being the presentation shown.

[Claim 8] Setting to claim 5, said thermoelectric semiconductor crystal is a degree type and Bix Sby Tez ($0.35 \leq x \leq 0.65$, $1.35 \leq y \leq 1.65$, $2.65 \leq z \leq 3.3$).

The thermoelectric semiconductor sintered compact which comes out and is characterized by being the presentation shown.

[Claim 9] Setting to claim 5, the powder of said thermoelectric semiconductor crystal is a degree type and Bix Sby Tez Sea ($1.35 \leq x \leq 2.05$, $0 < y \leq 0.65$, $2.65 \leq z \leq 3.1$, $0 < a \leq 0.3$).

The thermoelectric semiconductor sintered compact which comes out and is characterized by being the presentation shown.

[Claim 10] Setting to claim 5, the powder of said thermoelectric semiconductor crystal is a degree type and Bix Tez Sea ($1.35 \leq x \leq 2.05$, $2.65 \leq z \leq 3.1$, $0 < a \leq 0.35$).

The thermoelectric semiconductor sintered compact which comes out and is characterized by being the presentation shown.

[Claim 11] Setting to claim 5, the powder of said thermoelectric semiconductor crystal is a degree type and Bix Tez ($1.35 \leq x \leq 2.05$, $2.65 \leq z \leq 3.1$).

The thermoelectric semiconductor sintered compact which comes out and is characterized by being the presentation shown.

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the thermoelectric semiconductor sintering component which sintered the thermoelectric semiconductor, and a thermoelectric semiconductor sintering component.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the crystal ingredient which was made to carry out unidirectional solidification and was produced with the Bridgman method or the zone melt method was being used for the thermoelectric semiconductor constituent used for an electronic cooling element.

[0003] However, since it has cleavability and is easy to be divided in respect of this in a Te-Te plane of union when using a single crystal ingredient as a component as it is (for example, when using the ingredient of a Bi-Te system as a component), it is very weak and the dependability and the mechanical strength of an electronic cooling element fall. Then, in order to improve a mechanical strength, as shown in JP,64-37456,A, after carrying out disintegration of the thermoelectric semiconductor crystal and classifying in desired particle diameter, a hotpress is performed, a powder sintered compact is formed, and what cuts down this sintered compact and is used as a thermoelectric semiconductor sintering component is proposed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As described above, after the conventional thermoelectric semiconductor sintering component carries out disintegration of the crystalline, what forms a sintered compact with a hotpress etc. is in use. however, the request of the latest energy saving and space-saving-izing increases -- be alike and hang -- while what has the still better thermoelectrical property (performance index = (Seebeck coefficient) 2 x electrical conductivity / thermal conductivity) of a thermoelectric semiconductor comes to be desired and dependability and a mechanical strength are maintained -- in addition -- and in offering what was excellent in the property, the limitation has been arrived at by the manufacture approach of the thermoelectric semiconductor by the conventional hot pressing.

[0005] Moreover, in the hotpress process, the mold cavity space in which a sintered compact should generally be formed is formed in the shape of a cylinder. For this reason, the sintered compact taken out by carrying out a hotpress is also cylindrical. For this reason, in case a component is started from a sintered compact, the cylindrical periphery section is removed first and it is necessary to consider as a prismatic form, to cut this prism still more finely, and to produce a component. For this reason, the periphery section of the cylinder removed when making it a prismatic form is not used as a product, consequently has the trouble of worsening the product yield. In case a hotpress is carried out, if the sintered compact of a prism is manufactured, the above-mentioned trouble will be solved, but if constituted in this way, a pressure will concentrate on a corner at the time of a hotpress, and the new trouble that the thermoelectrical property of a thermoelectric semiconductor varies by the variation in welding pressure will occur.

[0006] Moreover, generally, 10-200 micrometers and since it is large, the particle diameter of the powder crystal grain child at the time of carrying out a hotpress has the trouble that the grain boundary when considering as a sintered compact is large, and a mechanical strength does not become so high.

[0007] Therefore, it makes it a technical technical problem to raise the property of a thermoelectric semiconductor more, this invention being made in view of the above-mentioned actual condition, and maintaining dependability and a mechanical strength. Moreover, in the manufacture approach of a thermoelectric semiconductor, the yield is good and let it be a technical technical problem to consider as the thermoelectric semiconductor sintering component which the property was stabilized when it started as a component, and was excellent also in the mechanical strength.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical technical problem, the technical means provided in claim 1 of this invention The hot extrusion process which extrudes heating said thermoelectric

semiconductor crystal powder in which disintegration was carried out by the powder chemically-modified [which carries out disintegration of the thermoelectric semiconductor crystal] degree, and the powder chemically-modified [said] degree, and fabricates a thermoelectric semiconductor sintered compact, It is having considered as the manufacture approach of the thermoelectric semiconductor sintered compact characterized by having the cutting process which cuts the thermoelectric semiconductor sintered compact extruded by said hot extrusion process, and fabricates a thermoelectric semiconductor sintering component.

[0009] In case what should be most observed by this invention sintering-izes the thermoelectric semiconductor crystal powder in which disintegration was carried out by the powder chemically-modified degree, it is having used the hot extrusion process which extrudes heating and fabricates a sintered compact. And it is having cut the sintered compact manufactured according to the hot extrusion process, and having considered as the thermoelectric semiconductor sintering component. If a sintered compact is manufactured by extrusion molding, the thermoelectric semiconductor sintering component equipped with the thermoelectrical property better than the conventional thing can be manufactured. Moreover, since the sintered compact manufactured at the hot extrusion process is cut and it considers as a sintering component, all the used raw materials can be used as a component, and the yield improves. Furthermore, since it is a sintering component, a mechanical strength is also good.

[0010] As for said cutting process, like [in solving the above-mentioned technical technical problem] the technical means provided in claim 2 of this invention, it is desirable to cut said thermoelectric semiconductor sintered compact to the direction of extrusion in said hot extrusion process in a vertical plane. When a sintered compact is manufactured according to a hot extrusion process, welding pressure is applied to homogeneity to the cross section of a sintered compact. For this reason, a thermoelectrical property can be stabilized, if a sintered compact is cut to these cross section and parallel, i.e., the direction of extrusion, in a vertical plane and a sintering component is manufactured.

[0011] As for said hot extrusion process, like [in solving the above-mentioned technical technical problem] the technical means provided in claim 3 of this invention, it is desirable to perform heating temperature within the limits of 200 degrees C - 550 degrees C. By considering as this heating temperature, improvement in a thermoelectrical property is desired further.

[0012] Moreover, said heat extrusion process is an extrusion pressure like [in solving the above-mentioned technical technical problem] the technical means provided in claim 4 of this invention 500kg/cm² It is desirable to carry out as the above. a knockout pressure -- 500kg/cm² the above -- ** -- if it carries out, improvement in the above-mentioned thermoelectrical property will become still larger.

[0013] The technical means provided in claim 5 of this invention in order to solve the above-mentioned technical technical problem are having considered as the thermoelectric semiconductor sintering component which extruded having carried out disintegration of the thermoelectric semiconductor crystal, and heating the powder of this thermoelectric semiconductor crystal, fabricated the thermoelectric semiconductor sintered compact, and cut and fabricated this thermoelectric semiconductor sintered compact. Thus, the manufactured thermoelectric semiconductor sintered compact component shows a thermoelectrical property better than the conventional thing.

[0014] Moreover, as for said thermoelectric semiconductor sintering component, it is desirable for the diameter of crystal grain to be 10 micrometers or less like [in solving the above-mentioned technical technical problem] the technical means provided in claim 6 of this invention. If a thermoelectric semiconductor sintered compact is manufactured according to a hot extrusion process, the thermoelectric semiconductor crystal powder which is a raw material at the time of extrusion molding will be further made detailed. And a grain boundary increases that the diameter of crystal grain when becoming a sintered compact is 10 micrometers or less, and since advance of the crack of a component becomes is easy to be prevented in a grain boundary, the mechanical strength of a component increases further.

[0015] Said thermoelectric semiconductor crystal is a degree type and Bix Sby Tez Sea ($0.35 \leq x \leq 0.65$, $1.35 \leq y \leq 1.65$, $2.65 \leq z \leq 3.3$, $0 < a \leq 0.35$) more preferably like the technical means provided in claim 7 of this invention. It comes out and it is desirable that it is the presentation shown. By considering as the above-mentioned presentation, a thermoelectrical property improves more in a P type thermoelectric semiconductor sintering component.

[0016] Moreover, said thermoelectric semiconductor crystal is a degree type and Bix Sby Tez ($0.35 \leq x \leq 0.65$, $1.35 \leq y \leq 1.65$, $2.65 \leq z \leq 3.3$) like the technical means provided in claim 8 of this invention.

It comes out and it is desirable that it is the presentation shown. By considering as the above-mentioned presentation, a thermoelectrical property improves more in a P type thermoelectric semiconductor sintering component.

[0017] Moreover, the powder of said thermoelectric semiconductor crystal is a degree type and Bix Sby Tez Sea ($1.35 \leq x \leq 2.05$, $0 < y \leq 0.65$, $2.65 \leq z \leq 3.1$, $0 < a \leq 0.3$) like the technical means provided in claim 9 of this invention.

It comes out and it is desirable that it is the presentation shown. By considering as the above-mentioned presentation, a

thermoelectrical property improves more in an N type thermoelectric semiconductor sintering component.

[0018] Moreover, the powder of said thermoelectric semiconductor crystal is a degree type and Bix Tez Sea ($1.35 \leq x \leq 2.05$, $2.65 \leq z \leq 3.1$, $0 < a \leq 0.35$) like the technical means provided in claim 10 of this invention.

It comes out and it is desirable that it is the presentation shown. By considering as the above-mentioned presentation, a thermoelectrical property improves more in an N type thermoelectric semiconductor sintering component.

[0019] Moreover, the powder of said thermoelectric semiconductor crystal is a degree type and Bix Tez ($1.35 \leq x \leq 2.05$, $2.65 \leq z \leq 3.1$) like the technical means provided in claim 11 of this invention.

It comes out and it is desirable that it is the presentation shown. By considering as the above-mentioned presentation, a thermoelectrical property improves more in an N type thermoelectric semiconductor sintering component.

[0020]

[Embodiment of the Invention]

(Example of the 1st operation gestalt) Below, the example of the 1st operation gestalt of this invention is explained based on a drawing.

[0021] First, weighing capacity of the raw material with a purity [of Bi Te, and Se] of 3 Ns was carried out, and these raw materials were supplied in the quartz tube so that it might become the presentation of Bi₂ Te_{2.85}Se_{0.15}.

[0022] in order [next,] to adjust carrier concentration -- the inside of a quartz tube -- bromination -- the 2nd mercury (HgBr₂) -- 0.09wt(s)% -- it added.

[0023] Next, the inside of a quartz tube was made into the vacuum of 0.1 or less torrs with the vacuum pump, and it closed.

[0024] After rocking heating the quartz tube which made the inside of tubing the vacuum at 700 degrees C for 1 hour and carrying out melting churning of the mixture of the raw material in tubing, it was made to cool and considered as the thermoelectric semiconductor crystal alloy.

[0025] This thermoelectric semiconductor crystal alloy was ground in the cutter mill, and it considered as thermoelectric semiconductor crystal powder (powder chemically-modified degree).

[0026] Next, the ground thermoelectric semiconductor crystal powder was classified and it adjusted to powder 90 micrometers or less.

[0027] Thus, the powder of the produced thermoelectric semiconductor crystal was put into hot extrusion equipment 1 as roughly shown in drawing 1 , and hot extrusion shaping was performed (hot extrusion process).

[0028] Here, hot extrusion equipment 1 is explained. Hot extrusion equipment 1 is equipped with metal mold 11. the tabular heater 12 energizes metal mold 11 from an attachment **** cage and the current supply section which is not illustrated to an outside surface at a heater 12, it is heated, and, thereby, metal mold 11 is heated. Moreover, space section 11a for ingredient supply is prepared in the interior, and, as for metal mold 11, thermoelectric semiconductor crystal powder is supplied to this space section 11a. Moreover, in this example of an operation gestalt, space section 11a consisted of cylindrical section 111a and truncated-cone form section 111b, the diameter of cylindrical section 111a was designed to 20mm, and the taper angle (the include angle theta shown in drawing 1) of truncated-cone form section 111b was designed at 45 degrees. The end of path section 11b is connected and opening of the other end of this path section 11b is carried out to the truncated-cone form section 111b side of space section 11a on the front face shown by the illustration A of metal mold 11. In this opening, an extrusion-molding object is discharged from metal mold 11. In this example of an operation gestalt, the path of path section 11b was designed to 2mm. Opening of the cylindrical section 111a is carried out on the front face shown by the illustration B of metal mold 11. B front-face side of metal mold 11 is equipped with punch 13. Punch 13 is formed in the shape of a cylinder, and let the path be a diameter of said mostly with the path of cylinder diameter 111a of metal mold 11. And it drives in the direction of illustration arrow-head C, and is constituted by a hydraulic drive, motorised, etc. possible [a round trip of the inside of cylinder diameter 111a]. In metal mold 11, the temperature sensor 14 is incorporated further, and a temperature sensor 14 can measure the temperature of metal mold 11.

[0029] The pressures which the temperature of metal mold requires for 400 degrees C and thermoelectric semiconductor crystal powder in this example of an operation gestalt are 10 ton/cm². The temperature of a heater 12 and the thrust of punch 13 are adjusted so that it may become. If punch 13 is moved in the direction of illustration arrow-head C to the bottom of this condition, although the thermoelectric semiconductor crystal powder in space section 11a is heated, it will be pressurized by the thrust of punch 13 and will serve as a sintered compact gradually. Thus, the fabricated sintered compact is extruded from space section 11a to path section 11b, it is discharged by the exterior of metal mold 11 from path section 11b, and the thermoelectric semiconductor sintered compact 16 is manufactured.

[0030] Next, the thermoelectric semiconductor sintered compact by which hot extrusion was carried out was cut in respect of being perpendicular to the extrusion direction, as shown in drawing 2 , and the piece of cutting was used as

the thermoelectric semiconductor sintering component 17.

[0031] (Example of the 2nd operation gestalt) First, weighing capacity of the raw material with a purity [of Bi, Sb, and Se] of 3 Ns was carried out, and it supplied in the quartz tube so that it might become the presentation of Bi_{0.5}Sb_{1.5}Se₃.15.

[0032] Next, the inside of a quartz tube was made into the vacuum of 0.1 or less torrs with the vacuum pump, and it closed.

[0033] It rocked heating the quartz tube which made the inside of tubing the vacuum at 700 degrees C for 1 hour, and it was made to cool and the mixture of the raw material in tubing was alloyed, after carrying out melting churning.

[0034] This alloy was ground in the cutter mill.

[0035] Next, the ground alloy was classified and it adjusted to powder 50 micrometers or less.

[0036] Thus, it is the powder of the produced thermoelectric semiconductor crystal The temperature of 350 degrees C, and pressure 10 ton/cm² Hot extrusion shaping was performed to the bottom of a condition, and the sintered compact was produced. Since the hot extrusion equipment used at this time is the same as what was explained in the example of the 1st operation gestalt, explanation is omitted.

[0037] Next, the sintered compact extruded between heat was cut in respect of being perpendicular to the extrusion direction, and the piece of cutting was used as the thermoelectric semiconductor sintering component 17.

[0038] (Example of the 3rd operation gestalt) First, weighing capacity of the raw material with a purity [of Bi, Te, Sb, and Se] of 3 Ns was carried out, and it supplied in the quartz tube so that it might become the presentation of Bi_{1.6}Sb_{0.4}Te_{2.85}Se_{0.15}.

[0039] in order [next,] to adjust carrier concentration -- the inside of a quartz tube -- a copper bromide (CuBr₂) -- 0.09wt(s)% -- it added.

[0040] Next, the inside of a quartz tube was made into the vacuum of 0.1 or less torrs with the vacuum pump, and it closed.

[0041] It rocked heating the quartz tube which made the inside of tubing the vacuum at 700 degrees C for 1 hour, and it was made to cool and the mixture of the raw material in tubing was alloyed, after carrying out melting churning.

[0042] This alloy was ground in the cutter mill.

[0043] Next, the ground alloy was classified and it adjusted to powder 45 micrometers or less.

[0044] Thus, it is the powder of the produced thermoelectric semiconductor crystal The temperature of 450 degrees C, and pressure 2 ton/cm² Hot extrusion shaping was performed to the bottom of a condition, and the sintered compact was produced. Since the hot extrusion equipment used at this time is the same as that of what was explained in the example of the 1st operation gestalt, that explanation is omitted.

[0045] Next, the sintered compact extruded between heat was cut in respect of being perpendicular to the extrusion direction, and the piece of cutting was used as the thermoelectric semiconductor sintering component 17.

[0046] (Example of the 4th operation gestalt) It is Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} first. Weighing capacity of the raw material with a purity [of Bi, Te, and Se] of 3 Ns was carried out, and it supplied in the quartz tube so that it might be formed.

[0047] in order [next,] to adjust carrier concentration -- the inside of a quartz tube -- bromination -- the 2nd mercury (HgBr₂) -- 0.09wt(s)% -- it added.

[0048] Next, the inside of a quartz tube was made into the vacuum of 0.1 or less torrs with the vacuum pump, and it closed.

[0049] It rocked heating the quartz tube which made the inside of tubing the vacuum at 700 degrees C for 1 hour, and it was made to cool and the mixture of the raw material in tubing was alloyed, after carrying out melting churning.

[0050] This alloy was ground in the cutter mill.

[0051] Next, the ground alloy was classified and it adjusted to 45-90-micrometer powder.

[0052] Thus, it is the powder of the produced thermoelectric semiconductor crystal The temperature of 400 degrees C, and pressure 50 ton/cm² Hot extrusion shaping was performed to the bottom of a condition, and the sintered compact was produced. Since the hot extrusion equipment used at this time is the same as that of what was used in the example of the 1st operation gestalt, that explanation is omitted.

[0053] Next, the sintered compact extruded between heat was cut in respect of being perpendicular to the extrusion direction, and the piece of cutting was used as the thermoelectric semiconductor sintering component 17.

[0054] (Example of the 5th operation gestalt) First, weighing capacity of the raw material with a purity [of Bi, Te, and Se] of 3 Ns was carried out, and it supplied in the quartz tube so that it might become the presentation of Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}.

[0055] in order [next,] to adjust carrier concentration -- the inside of a quartz tube -- bromination -- the 2nd mercury (HgBr₂) -- 0.09wt(s)% -- it added.

[0056] Next, the inside of a quartz tube was made into the vacuum of 0.1 or less torrs with the vacuum pump, and it

closed.

[0057] It rocked heating the quartz tube which made the inside of tubing the vacuum at 700 degrees C for 1 hour, and it was made to cool and the mixture of the raw material in tubing was alloyed, after carrying out melting churning.

[0058] This alloy was ground in the cutter mill.

[0059] Next, the ground alloy was classified and it adjusted to powder 10 micrometers or less.

[0060] Thus, the powder of the produced thermoelectric semiconductor crystal is put into metal mold as shown in drawing 1, and they are the temperature of 350 degrees C, and pressure 60 ton/cm². Hot extrusion shaping was performed to the bottom of a condition, and the sintered compact was produced. Since the hot extrusion equipment used at this time is the same as that of what was used in the example of the 1st operation gestalt, that explanation is omitted.

[0061] Next, the sintered compact extruded between heat was cut in respect of being perpendicular to the extrusion direction, and the piece of cutting was used as the thermoelectric semiconductor sintering component 17.

[0062] (Example of the 6th operation gestalt) First, weighing capacity of the raw material with a purity [of Bi, Te, Sb, and Se] of 3 Ns was carried out, and it supplied in the quartz tube so that it might become the presentation of Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_{2.85}Se_{0.15}.

[0063] in order [next,] to adjust carrier concentration -- the inside of a quartz tube -- silver (Ag) -- 0.016wt(s)% -- it added.

[0064] Next, the inside of a quartz tube was made into the vacuum of 0.1 or less torrs with the vacuum pump, and it closed.

[0065] It rocked heating the quartz tube which made the inside of tubing the vacuum at 700 degrees C for 1 hour, and it was made to cool and the mixture of the raw material in tubing was alloyed, after carrying out melting churning.

[0066] This alloy was ground in the cutter mill.

[0067] Next, the ground alloy was classified and it adjusted to powder 120 micrometers or less.

[0068] Thus, the powder of the produced thermoelectric semiconductor crystal is put into metal mold as shown in drawing 1, and they are the temperature of 500 degrees C, and pressure 20 ton/cm². Hot extrusion shaping was performed to the bottom of a condition, and the sintered compact was produced. Since the hot extrusion equipment used at this time is the same as that of what was used in the example of the 1st operation gestalt, that explanation is omitted.

[0069] Next, the sintered compact extruded between heat was cut in respect of being perpendicular to the extrusion direction, and the piece of cutting was used as the thermoelectric semiconductor sintering component 17.

[0070] (Example of the 7th operation gestalt) It is Bi_{0.5}Sb_{1.5}Se_{3.0} first. Weighing capacity of the raw material with a purity [of Bi, Sb, and Se] of 3 Ns was carried out, and it supplied in the quartz tube so that it might be formed.

[0071] in order [next,] to adjust carrier concentration -- the inside of a quartz tube -- silver (Ag) -- 0.016wt(s)% -- it added.

[0072] Next, the inside of a quartz tube was made into the vacuum of 0.1 or less torrs with the vacuum pump, and it closed.

[0073] It rocked heating the quartz tube which made the inside of tubing the vacuum at 700 degrees C for 1 hour, and it was made to cool and the mixture of the raw material in tubing was alloyed, after carrying out melting churning.

[0074] This alloy was ground in the cutter mill.

[0075] Next, the ground alloy was classified and it adjusted to 20-90-micrometer powder.

[0076] Thus, the powder of the produced thermoelectric semiconductor crystal is put into metal mold as shown in drawing 1, and they are the temperature of 500 degrees C, and pressure 20 ton/cm². Hot extrusion shaping was performed to the bottom of a condition, and the sintered compact was produced. Since the hot extrusion equipment used at this time is the same as that of what was used in the example of the 1st operation gestalt, that explanation is omitted.

[0077] Next, the sintered compact extruded between heat was cut in respect of being perpendicular to the extrusion direction, and the piece of cutting was used as the thermoelectric semiconductor sintering component 17.

[0078] (Example of the 8th operation gestalt) First, weighing capacity of the raw material with a purity [of Bi, Sb, and Se] of 3 Ns was carried out, and it supplied in the quartz tube so that it might become the presentation of Bi_{0.6}Sb_{1.4}Se_{3.25}.

[0079] Next, the inside of a quartz tube was made into the vacuum of 0.1 or less torrs with the vacuum pump, and it closed.

[0080] It rocked heating the quartz tube which made the inside of tubing the vacuum at 700 degrees C for 1 hour, and it was made to cool and the mixture of the raw material in tubing was alloyed, after carrying out melting churning.

[0081] This alloy was ground in the cutter mill.

[0082] Next, the ground alloy was classified and it adjusted to powder 10 micrometers or less.

[0083] Thus, the powder of the produced thermoelectric semiconductor crystal is put into metal mold as shown in drawing 1 , and they are the temperature of 300 degrees C, and pressure 50 ton/cm². Hot extrusion shaping was performed to the bottom of a condition, and the sintered compact was produced. Since the hot extrusion equipment used at this time is the same as that of what was used in the example of the 1st operation gestalt, that explanation is omitted.

[0084] Next, the sintered compact extruded between heat was cut in respect of being perpendicular to the extrusion direction, and the piece of cutting was used as the thermoelectric semiconductor sintering component 17.

[0085] (Example 1 of a comparison) First, weighing capacity of the raw material with a purity [of Bi, Te, and Se] of 3 Ns was carried out, and it supplied in the quartz tube so that it might become the presentation of Bi₂Te_{2.85}Se_{0.15}.

[0086] in order [next,] to adjust carrier concentration -- the inside of a quartz tube -- bromination -- the 2nd mercury (HgBr₂) -- 0.09wt(s)% -- it added.

[0087] Next, the inside of a quartz tube was made into the vacuum of 0.1 or less torrs with the vacuum pump, and it closed.

[0088] It rocked heating the quartz tube which made the inside of tubing the vacuum at 700 degrees C for 1 hour, and it was made to cool and the mixture of the raw material in tubing was alloyed, after carrying out melting churning.

[0089] This alloy was ground in the cutter mill.

[0090] Next, the ground alloy was classified and it adjusted to powder 37-74 micrometers or less.

[0091] Thus, it is the powder of the produced thermoelectric semiconductor crystal The temperature of 400 degrees C, and pressure 0.45 ton/cm² The hotpress was carried out to the bottom of a condition, and the sintered compact was fabricated.

[0092] Next, the sintered compact fabricated by carrying out a hotpress was cut, and the piece of cutting was used as the thermoelectric semiconductor sintering component.

[0093] (Example 2 of a comparison) First, weighing capacity of the raw material with a purity [of Bi, Sb, and Se] of 3 Ns was carried out, and it supplied in the quartz tube so that it might become the presentation of Bi_{0.5}Sb_{1.5}Se_{0.15}.

[0094] Next, the inside of a quartz tube was made into the vacuum of 0.1 or less torrs with the vacuum pump, and it closed.

[0095] It rocked heating the quartz tube which made the inside of tubing the vacuum at 700 degrees C for 1 hour, and it was made to cool and the mixture of the raw material in tubing was alloyed, after carrying out melting churning.

[0096] This alloy was ground in the cutter mill.

[0097] Next, the ground alloy was classified and it adjusted to powder 20-150 micrometers or less.

[0098] Thus, it is the powder of the produced thermoelectric semiconductor crystal The temperature of 380 degrees C, and pressure 0.5 ton/cm² The hotpress was carried out to the bottom of a condition, and the sintered compact was fabricated.

[0099] Next, the sintered compact fabricated by carrying out a hotpress was cut, and the piece of cutting was used as the thermoelectric semiconductor sintering component.

[0100] As mentioned above, each thermoelectric semiconductor sintering component sample was produced, and the compressive strength of each sample, a Seebeck coefficient, and electrical conductivity were measured. The manufacture conditions and measurement result of each sample in the examples 1-4 of an operation gestalt are summarized. To Table 1 The manufacture conditions and measurement result of each sample in the examples 5-8 of an operation gestalt are summarized. To Table 2 The manufacture conditions and measurement result of each sample in the example of a comparison are collectively shown in Table 3 (in addition). The Seebeck coefficient in the example of an operation gestalt and electrical conductivity are measured about a vertical 2-way to the direction of a knockout and the extrusion direction of [at the time of extrusion molding]. the Seebeck coefficient in the example of a comparison and electrical conductivity were measured about the vertical 2-way to the pressurization direction and the pressurization direction of [at the time of a hotpress]. . The organization photograph of the thermoelectric semiconductor sintering component sample manufactured in the example 1 of an operation gestalt moreover, to drawing 3 (one 10000 times the scale factor of this) The organization photograph of the thermoelectric semiconductor sintering component sample manufactured in the example 2 of an operation gestalt to drawing 4 (one 1000 times the scale factor of this) [0101] which shows the organization photograph of the thermoelectric semiconductor sintering component sample which manufactured the organization photograph of the thermoelectric semiconductor sintering component sample manufactured in the example 1 of a comparison in the example 2 of a comparison to drawing 5 (one 400 times the scale factor of this) to drawing 6 (one 400 times the scale factor of this)

[Table 1]

		第1実施形態例	第2実施形態例	第3実施形態例	第4実施形態例
作成条件	組成	$\text{Bi}_{2.85}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3.15}$	$\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$	$\text{Bi}_{2.7}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$
	添加物 (wt%)	HgBr_2 0.09wt%	なし	CuBr_2 0.09wt%	HgBr_2 0.09wt%
	粉末粒径 (μm)	~90	~50	~45	45~90
	押出温度 ($^{\circ}\text{C}$)	400	350	450	400
	押出圧力 (ton/cm^2)	10	10	2	50
特性値	圧縮強度 (kg/mm^2)	25	26	23	20
	z - T 係数 (押出方向: $\mu\text{V}/\text{K}$)	-205	196	-213	-198
	z - T 係数 (垂直方向: $\mu\text{V}/\text{K}$)	-206	200	-210	-199
	電気伝導度 (押出方向: $1/\Omega\text{cm}$)	1080	1060	890	1020
	電気伝導度 (垂直方向: $1/\Omega\text{cm}$)	890	790	670	820
組織写真 No.		図3	図4		

[0102]

[Table 2]

		第5実施形態例	第6実施形態例	第7実施形態例	第8実施形態例
作成条件	組成	$\text{Bi}_{2.85}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3.0}$	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_{3.25}$
	添加物 (wt%)	HgBr_2 0.09wt%	Ag 0.016wt%	Ag 0.016wt%	なし
	粉末粒径 (μm)	~10	~120	20~90	~10
	押出温度 ($^{\circ}\text{C}$)	350	550	500	300
	押出圧力 (ton/cm^2)	60	1	20	50
特性値	圧縮強度 (kg/mm^2)	22	26	23	21
	z - T 係数 (押出方向: $\mu\text{V}/\text{K}$)	-209	215	195	203
	z - T 係数 (垂直方向: $\mu\text{V}/\text{K}$)	-206	216	199	205
	電気伝導度 (押出方向: $1/\Omega\text{cm}$)	1070	810	1100	920
	電気伝導度 (垂直方向: $1/\Omega\text{cm}$)	820	590	920	780
組織写真 No.					

[0103]

[Table 3]

		比較例1	比較例2
作成条件	組成	$\text{Bi}_{2.85}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3.15}$
	添加物 (wt%)	HgBr_2 0.09wt%	なし
	粉末粒径 (μm)	37~74	20~150
	ホットプレス温度 ($^{\circ}\text{C}$)	400	380
	ホットプレス圧力 (ton/cm^2)	0.45	7
特性値	圧縮強度 (kg/mm^2)	5	26
	z - T 係数 (加圧方向: $\mu\text{V}/\text{K}$)	-195	193
	z - T 係数 (垂直方向: $\mu\text{V}/\text{K}$)	-199	201
	電気伝導度 (加圧方向: $1/\Omega\text{cm}$)	760	950
	電気伝導度 (垂直方向: $1/\Omega\text{cm}$)	210	230
組織写真 No.		図5	図6

[0104] Also in any of the example of the example of 1st operation gestalt - 8th operation gestalt, the thermoelectrical property was better than what manufactured the sintered compact with the hotpress performed as an example of a

comparison so that clearly from the above-mentioned measurement result. This is considered to be based on the reason shown below. That is, the particle size of the thermoelectric semiconductor sintering component manufactured in this example of an operation gestalt is very small, and most has become 10 micrometers or less so that clearly also from the photograph of drawing 3 - drawing 6. On the other hand, the particle size of the thermoelectric semiconductor sintering component manufactured in the example of a comparison is comparatively large, and is about 50 micrometers. A powder grain is considered [a lifting and] to have made it detailed in recrystallization at the time of the extrusion in a hot extrusion process, and in this recrystallization process, since it melts near the powder grain boundary together and electrical conductivity of this improves, it is considered that a thermoelectrical property becomes good.

[0105] Moreover, also in any of the example of the example of 1st operation gestalt - 8th operation gestalt, what manufactured the sintered compact with the hotpress which is an example of a comparison shows that a mechanical strength (compressive strength) is high. This is considered to be because for a grain boundary to have more examples of an operation gestalt than the thing of the example of a comparison and for the probability for advance of the crack in a sintered compact to be prevented in the grain boundary to be high.

[0106] Moreover, even if it takes which example of an operation gestalt, the thermoelectrical property which the direction of the thermoelectrical property measured in the direction parallel to the direction of extrusion measured in the direction perpendicular to the direction of extrusion is better. This is considered for grained C side to carry out orientation in the parallel direction to the direction of extrusion (the parallel direction of a thermoelectrical property is better than a perpendicular direction to C side to grained C side.).

[0107]

[Effect of the Invention] Invention of claim 1 has effectiveness as the following.

[0108] When sintering-izing the thermoelectric semiconductor crystal powder in which disintegration was carried out by the powder chemically-modified degree, it extruded heating and the sintered compact was fabricated. The thermoelectric semiconductor sintering component equipped with the thermoelectrical property better than the conventional thing by this can be manufactured. Moreover, since the sintered compact manufactured at the hot extrusion process was cut and it considered as the sintering component, all the used raw materials could be used as the component, and the yield improved. Furthermore, since it is a sintering component, a mechanical strength is also good.

[0109] Invention of claim 2 has effectiveness as the following.

[0110] Since the hot extrusion process cut said thermoelectric semiconductor sintered compact for the thermoelectric semiconductor sintered compact to the direction of extrusion after ***** in the vertical plane and the thermoelectric semiconductor sintering component was manufactured, it is stabilized and the thermoelectric semiconductor sintering component equipped with the good thermoelectrical property can be manufactured.

[0111] Invention of claim 3 has the effectiveness like a less or equal.

[0112] Heating temperature in a hot extrusion process was performed as within the limits of 200 degrees C - 580 degrees C. Thereby, it is stabilized and the thermoelectric semiconductor sintering component whose thermoelectrical property improved further can be manufactured. Detailed-izing according that heating temperature is 200 degrees C or less to recrystallization is hard coming to happen and is not desirable. Moreover, since it fuses that heating temperature is 580 degrees C or more and extrusion molding becomes impossible, it is not desirable.

[0113] Invention of claim 4 has effectiveness as the following.

[0114] It is an extrusion pressure in a heat extrusion process 500kg/cm² It carried out as the above. Thereby, improvement in a thermoelectrical property can manufacture efficiently a much more big thermoelectric semiconductor sintering component. It is a knockout pressure 500kg/cm² Since an extrusion rate will become extremely slow and productivity will worsen if it is the following, it is not desirable.

[0115] Invention of claim 5 has effectiveness as the following.

[0116] Since disintegration of the thermoelectric semiconductor crystal was carried out, and it extruded, heating the powder of this thermoelectric semiconductor crystal and the thermoelectric semiconductor sintered compact was fabricated, it can consider as the thermoelectric semiconductor sintering component whose thermoelectrical property improved.

[0117] Invention of claim 6 has effectiveness as the following.

[0118] Since the diameter of crystal grain of a thermoelectric semiconductor sintering component set to 10 micrometers or less, the mechanical strength of a component can be made to increase further.

[0119] Invention of claim 7 has effectiveness as the following.

[0120] About a thermoelectric semiconductor crystal, they are a degree type and Bix Sby Tez Sea ($0.35 \leq x \leq 0.65$, $1.35 \leq y \leq 1.65$, $2.65 \leq z \leq 3.3$, $0 < a \leq 0.35$).

It can come out, and can write as the presentation shown, and a thermoelectrical property can be further raised in a P type thermoelectric semiconductor sintering component.

[0121] Invention of claim 8 has effectiveness as the following.

[0122] About a thermoelectric semiconductor crystal, they are a degree type and Bix Sby Tez ($0.35 \leq x \leq 0.65$, $1.35 \leq y \leq 1.65$, $2.65 \leq z \leq 3.3$).

It can come out, and can write as the presentation shown, and a thermoelectrical property can be further raised in a P type thermoelectric semiconductor sintering component.

[0123] Invention of claim 9 has effectiveness as the following.

[0124] About the powder of a thermoelectric semiconductor crystal, they are a degree type and Bix Sby Tez Sea ($1.35 \leq x \leq 2.05$, $0 < y \leq 0.65$, $2.65 \leq z \leq 3.1$, $0 < a \leq 0.3$).

It can come out, and can write as the presentation shown, and a thermoelectrical property can be further raised in an N type thermoelectric semiconductor sintering component.

[0125] Invention of claim 10 has effectiveness as the following.

[0126] About the powder of a thermoelectric semiconductor crystal, they are a degree type and Bix Tez Sea ($1.35 \leq x \leq 2.05$, $2.65 \leq z \leq 3.1$, $0 < a \leq 0.35$).

It can come out, and can write as the presentation shown, and a thermoelectrical property can be further raised in an N type thermoelectric semiconductor sintering component.

[0127] Invention of claim 11 has effectiveness as the following.

[0128] About the powder of a thermoelectric semiconductor crystal, they are a degree type and Bix Tez ($1.35 \leq x \leq 2.05$, $2.65 \leq z \leq 3.1$).

It can come out, and can write as the presentation shown, and a thermoelectrical property can be further raised in an N type thermoelectric semiconductor sintering component.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram of the hot extrusion equipment in the example of an operation gestalt of this invention.

[Drawing 2] It is the schematic diagram of the cutting process in the example of an operation gestalt of this invention.

[Drawing 3] It is the cross-section organization photograph of the thermoelectric semiconductor sintered compact manufactured in the example 1 of an operation gestalt of this invention.

[Drawing 4] It is the cross-section organization photograph of the thermoelectric semiconductor sintered compact manufactured in the example 2 of an operation gestalt of this invention.

[Drawing 5] It is the cross-section organization photograph of the thermoelectric semiconductor sintered compact manufactured in the example 1 of a comparison.

[Drawing 6] It is the cross-section organization photograph of the thermoelectric semiconductor sintered compact manufactured in the example 2 of a comparison.

[Description of Notations]

1 Hot Extrusion Equipment

11 Metal Mold 11a Ingredient Feed Zone 11B Path Section,

111a The cylindrical section 111b Truncated-cone form section

12 Heater

13 Punch

14 Temperature Sensor

16 Thermoelectric Semiconductor Sintered Compact

17 Thermoelectric Semiconductor Sintering Component

[Translation done.]